

DOI: 10.19663/j.issn2095-9869.20191107002

http://www.yykxjz.cn/

隗陈征, 高怡菲, 任纪龙, 马洪婧, 吴英海, 韩蕊, 刘鹰. 生物海绵铁复合填料曝气生物滤器处理养殖海水脱氮条件优化研究. 渔业科学进展, 2021, 42(1): 29–37

Wei CZ, Gao YF, Ren JL, Ma HJ, Wu YH, Han R, Liu Y. Condition optimization of aquaculture seawater treated by biological aerated filter with biological sponge iron composite filler. Progress in Fishery Sciences, 2021, 42(1): 29–37

生物海绵铁复合填料曝气生物滤器 处理养殖海水脱氮条件优化研究*

隗陈征^{1,2} 高怡菲^{1,2} 任纪龙^{1,2} 马洪婧^{1,2}

吴英海³ 韩蕊^{1,2①} 刘鹰^{1,2}

(1. 设施渔业教育部重点实验室 大连 116023; 2. 大连海洋大学海洋科技与环境学院 大连 116023;
3. 大连海洋大学海洋与土木工程学院 大连 116023)

摘要 为了提高海水循环养殖系统(RAS)中曝气生物滤器(BAF)系统脱氮效率,减少亚硝态氮($\text{NO}_2\text{-N}$)积累和曝气量,将铁基复合生物填料引入BAF系统,以间歇式曝气营造BAF系统好氧、缺氧和厌氧的循环环境,采用扫描电子显微镜考察了填料表面形态,研究了不同复合填料配比及曝气运行方式下的氮污染物的处理效果,并利用单因素实验对生物滤器的各重要运行参数进行优化。结果显示,添加铁基填料可以提高约10%的脱氮效率,降低25%的 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累并节省50%的曝气量;海水BAF系统在如下运行参数条件下有更优的去除性能,间歇曝气时长为12 h,聚碳酸亚丙酯(PPC)凝胶亲水填料与海绵铁复合配比为3:1,温度为30℃,水力负荷率(HLR)为 $1.2\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$,进水氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)负荷为1 mg/L。研究表明,在RAS中引入铁基填料并以间歇曝气方式运行,能提高BAF系统处理氮污染物效率,明显降低 $\text{NO}_2\text{-N}$ 积累和运行耗电量,为BAF在RAS中的生产应用提供理论依据。

关键词 曝气生物滤器; 养殖水处理; 填料; 脱氮; 氮累积

中图分类号 S969.38; X703.3 **文献标识码** A **文章编号** 2095-9869(2021)01-0029-09

海水循环养殖系统(Recirculating Aquaculture System, RAS)被普遍认为是解决海水养殖环境污染问题、提高水产品产量和质量的有效途径(Calone *et al.*, 2019)。曝气生物滤器(Biological Aerated Filter, BAF)是RAS水处理常用的核心单元,可以有效消减养殖水体中过多的氨氮($\text{NH}_4^+\text{-N}$)和有机物(罗荣强等, 2012)。以往的研究表明,BAF多以连续曝气的方式

运行,连续曝气通过强化硝化反应将 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 转化为亚硝态氮($\text{NO}_2\text{-N}$)和硝酸盐氮($\text{NO}_3\text{-N}$) (张延青等, 2010)。然而,BAF中反硝化反应速率并没有相应提高,常出现 $\text{NO}_2\text{-N}$ 累积现象(杜晓娜, 2016; He *et al.*, 2016)。余瑞兰等(1999)和Yun (2016)研究表明,养殖废水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 和 $\text{NO}_2\text{-N}$ 对鱼类具有毒害作用。因此,如何降低养殖水体中 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 及 $\text{NO}_2\text{-N}$ 的累积,

* 国家自然科学基金项目(31702391)、广东省重点研发计划项目(2019B020215001)和辽宁省科学技术计划项目(2019JH2/10200007; 2017203002)共同资助 [This work was supported by National Natural Science Foundation of China (31702391), Key Research and Development Program of Guangdong Province (2019B020215001), and Science and Technology Program of Liaoning Province (2019JH2/10200007; 2017203002)]. 隗陈征, E-mail: 568460025@qq.com

① 通讯作者: 韩蕊, E-mail: hanrui@dlou.edu.cn

收稿日期: 2019-11-07, 收修改稿日期: 2019-12-04

提高 BAF 系统脱氮性能,是目前 RAS 技术研究和应用中亟需解决的问题(Pungrasmi *et al*, 2016)。

Park 等(2017)和徐炳阳等(2019)研究表明,增加或强化厌氧反硝化或厌氧氨氧化过程可提高污水处理系统的脱氮效率,但厌氧氨氧化存在反应底物浓度要求高、启动慢和运行不稳定等缺点,难以在海水养殖中得到应用(王震林等, 2019)。万琼等(2017)和 Hu 等(2019)从填料和系统运行方式改进的角度开展了研究,取得了一定的成效,但目前的研究多集中于生活污水和工业废水的处理,针对海水循环养殖系统的研究较少。也有学者从生物强化角度分析提高 BAF 系统脱氮性能,通过筛选出脱氮性能优异的海洋菌株,培养后接种到 BAF 中,取得了较好的脱氮效果(段金明等, 2019),但生物强化法在接种菌剂的过程中细菌存活率不高,难以投入到大批量的实际生产中。

海绵铁,因其具有比表面积大、孔隙率高、还原性强等优点,已在水体修复中得到广泛应用(万琼等, 2018)。海绵铁特有的海绵状立体结构为体系中各种微生物的协同、共生提供了良好的“微环境”,可富集大量特有的微生物,如异化 Fe(III)还原菌和铁氧化菌(马宁等, 2014)。陈丹丹等(2017)研究表明,铁氧化物的存在加速了微生物膜内外物质之间的电子传递。Fe 与 N 在好氧和厌氧交替环境下,可发生 Fe-N 耦合,促进 Fe 的循环和 N 的转化(Jan *et al*, 2000; 陶文鑫, 2018)。已有研究表明,在水处理系统中,通过 Fe-N 耦合来强化去除含氮污染物的效果在理论上是可行的。聚碳酸亚丙酯(PPC)凝胶亲水填料具有吸水性能的凝胶状多孔体,相较于传统的聚乙烯(PE)及海绵填料具有更好的耐磨性,遇水后易吸水膨胀,体积变大,有利于微生物附着,特有的通气性墙体结构在曝气时易于 CO₂ 流通,避免形成死泥球,具有良好的实际应用价值。徐洋等(2010)和谢林花(2018)对竹环填料和核桃壳基填料等复合填料进行了研究,发现复合填料可以显著提高污水处理性能,尤其会显著提高含 N 化合物的处理效果。目前,尚未发现有关将海绵铁和 PPC 凝胶亲水填料作为复合填料应用在循环水海水养殖中的研究,其最佳配比和运行参数尚不清楚,导致该填料在海水养殖循环系统中未得到推广应用。

本研究将生物海绵铁引入 BAF,以生物海绵铁与 PPC 凝胶亲水填料通过网兜包裹形成复合填料,并以间歇曝气方式运行,营造好氧-缺氧-厌氧交替环境(田兆龙等, 2013),研究其最佳复合填料配比和最佳

间歇曝气运行方式,并优化温度、水力负荷率(Hydraulic Loading Rate, HLR)、进水 NH₄⁺-N 负荷等系统运行参数,以期提高系统脱氮效率,降低 NO₂-N 积累和减少曝气量,为铁基复合填料在 RAS 中的实际应用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验装置

实验 BAF 系统装置主要由 BAF 反应器、蠕动泵、配水板等组成(图 1)。单个 BAF 反应器为长方体(15 cm×8 cm×12 cm),聚碳酸酯材质,有效体积为 1.44 L(其中,填料体积为 0.20 L,水体体积约为 1.24 L),模拟养殖废水由潜水泵提升至高位水箱(20 cm×16 cm×23 cm),高位水箱有效体积为 7.36 L,通过重力流入 BAF 反应器底部,BAF 反应器为上流式生物滤器,每个 BAF 反应器的进水由液体流量计控制,以满足实验所需的水力负荷。

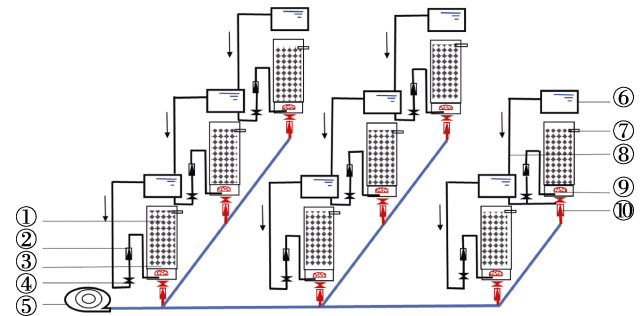


图 1 实验 BAF 系统装置

Fig.1 Schematic diagram of experimental biofilter

- ①: 生物滤器填料; ②: 蠕动泵; ③: 配水板; ④: 气阀;
⑤: 空气泵; ⑥: 高位水箱; ⑦: 出水口; ⑧: 进水口;
⑨: 曝气石; ⑩: 气体流量计
①: Filler; ②: Peristaltic pump; ③: Water distribution plate;
④: Valve; ⑤: Air pump; ⑥: Water reservoir; ⑦: Outlet;
⑧: Inlet; ⑨: Aeration stone; ⑩: Gas flow meter

1.2 实验用水

实验进水为人工模拟养殖废水(石芳永等, 2009),通过在蓄水池的海水中连续投加 NH₄Cl 等营养物质(表 1),使 NH₄⁺-N 浓度为 1~1.5 mg/L, COD 浓度为 10~12 mg/L, NO₂-N 浓度<0.002 mg/L。实验进水每天 16:00 配制 1 次,并替换系统的原水样,每次加入进水后,需等待 10~15 min,待营养物质在水体中完全溶解后再进行取样等操作。

表 1 人工模拟养殖废水营养母液成分
Tab.1 Synthetic nutrient of marine wastewater

成分 Composition	含量 Content (g)
氯化铵 NH_4Cl	1377
碳酸氢钠 NaHCO_3	3500
硫酸镁 MgSO_4	36
磷酸氢二钠 Na_2HPO_4	159
磷酸二氢钾 KH_2PO_4	153
三氯化铁 FeCl_3	5

注: 100 g 上述物质混合物中含有 8.64 g 氨氮

Note: 100 g of the mixture of the above substances contains 8.64 g ammonia nitrogen

在水质测试实验中, 除测试样品外, 其余操作中所需用水均使用超纯水。

1.3 复合填料组成及其物理指标

生物滤器填料采用复合填料。将海绵铁和 PPC 凝胶亲水填料以一定的比例混合并利用网兜固定, 形成生物海绵复合填料。其中, 海绵铁材料(河南希尧环保科技有限公司)物理参数见表 2。PPC 凝胶亲水填料(山东邦皓环保科技有限公司)密度略大于水, 具有墙体结构, 有极强的吸水性及极高的亲水性, 遇水后吸水, 体积变大, 膨胀体积比约 1.7 倍, 比表面积达到 $4000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 以上。

表 2 海绵铁填料主要技术指标

Tab.2 Main technical indicators of sponge iron filter materials

含铁量 Iron content (%)	含泥量 Silt content (%)	堆积密度 Bulk density (t/m^3)	粒径 Particle size (mm)
≥ 95	≤ 1	1.0~1.3	0.5~5

1.4 复合填料配比及曝气运行方式

各组生物滤器 PPC 凝胶亲水填料与海绵铁填料配比分别为 1:1、2:1、3:1、1:0 (其中, 1:0 为对照组)。各组分别设置不同的间歇曝气时长(3、6、12、24 h), 不同曝气时长由智能时间控制器(AL-06, 小耳朵电子科技有限公司)来控制。系统运行温度为 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, HLR 为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, C/N 为 3:1, pH 为 7.5 ± 0.5 。

1.5 其他重要运行参数优化

经复合填料配比和曝气运行条件优化后, 设定单因素实验对系统其他重要运行参数进行优化。设置 20°C 、 30°C 和 40°C 不同温度处理组; 3 个不同进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度处理组(1、2 和 4 mg/L); 通过蠕动泵控制进水流速设置 3 个不同 HLR 处理组[2.4 、 1.2 和 $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$], 除设置不同温度、进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度

和 HLR 条件外, 其余运行条件均控制在相同水平, PPC 凝胶亲水填料与海绵铁配比为 3:1, 填料总重量为 180 g, 间歇曝气间隔时长为 12 h, 水力负荷率为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

1.6 测试方法

1.6.1 填料表面形态表征 取适量海绵铁和 PPC 填料样品进行微生物样品实验, 将样品放置在 2.5%戊二醛-磷酸缓冲液中浸泡 12 h, 随后用中性磷酸缓冲液(甲溶液 500 ml: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 31.21 g/L, 乙溶液 500 ml: Na_2HPO_4 28.392 g/L, 取甲溶液 195 ml 和乙溶液 305 ml 混合)清洗 5 次, 再将生物样品依次在 60%、70%、80%、90%和 100%无水乙醇中分别浸泡 1 h; 最后将生物样品置于真空干燥箱中, 常温干燥备用。填料表征采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)(Nova Nano SEM 450, FEI 公司, 美国)进行分析。

1.6.2 水质测试方法 进出水水样采用 50 ml 离心管取样, 每隔 24 h 取样 1 次, 在每天 16:00 配制进水前, 对出水水样进行取样(第 1 天除外), 待配水结束后, 再取样 1 次(即当日进水水样), $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 使用流动分析仪(SEAL AutoAnalyzer 3, 德国 SEAL 公司)进行测试。整个实验在挂膜成熟后开始, 当 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率达到 65%以上时, 即认定挂膜成熟, 稳定运行 7 d 后开始实验, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率计算公式如下:

$$\eta(\%) = (C_1 - C_2) / C_1 \times 100\%$$

式中, η 为 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率, C_1 为生物滤器中进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度(mg/L), C_2 为生物滤器中出水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度(mg/L)。

2 结果

2.1 填料表面形态表征分析

SEM 表征结果能直观地显示海绵铁表面微观结构的孔隙和立体形态特征。挂膜前的生物海绵铁孔隙较小, 表面较平整(图 2A), 挂膜后的生物海绵铁由于 Fe 的溶出, 孔隙结构变大, 其中, 出现了微生物附着(图 2B), PPC 填料表面亦有微生物附着(图 2C)。从图 2 可以看出, 海绵铁和 PPC 填料结构及比表面积均利于微生物附着和生物膜形成。

2.2 复合填料配比及曝气运行方式

2.2.1 不同间歇运行方式对处理效果的影响 在系统运行期间, 24 h 曝气处理组与 12 h 间歇曝气处

理组对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率均在 90% 以上, 6 h 和 3 h 间歇曝气处理组对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率相对较低(图 3A), 随着运行时间延长, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率有逐渐降低的趋势。所有处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量呈先上升后下降最终趋于稳定的趋势(图 3B)。在运行过程中, 12 h 间歇曝气处理组中的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 含量始终最低, 最低值为

0.1 mg/L。综上所述可以看出, 12 h 间歇曝气是系统更优运行条件。

2.2.2 不同填料配比对处理效果的影响 系统运行期间, 填料配比为 1 : 0 对照组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率最低(图 4A), 其他处理组呈 PPC 填料比例越高, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率越高的趋势, 填料配比 3 : 1 组在整个实验期间

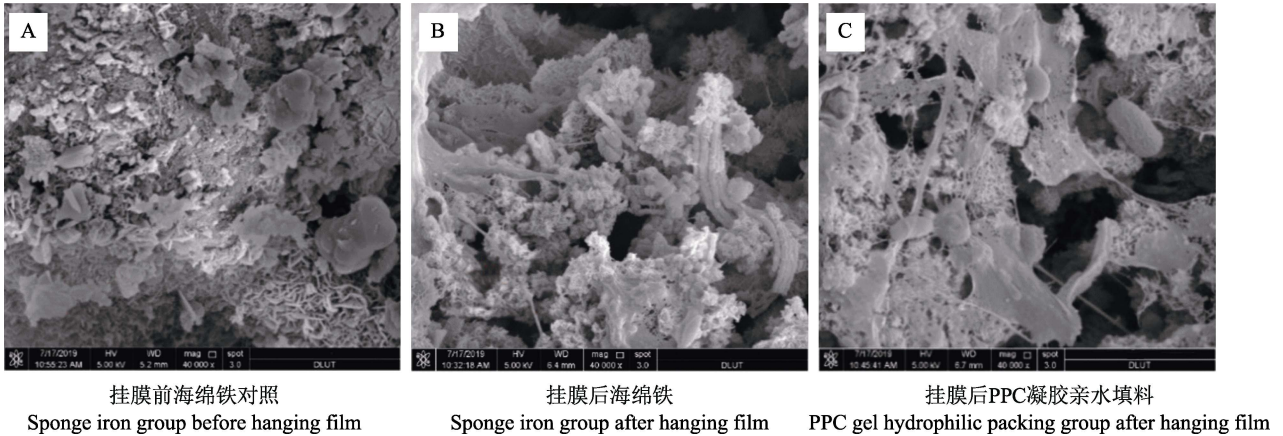


图2 海绵铁填料及 PPC 凝胶亲水填料 SEM 表征

Fig.2 SEM diagram of sponge iron filler and PPC gel hydrophilic filler (2 μm)

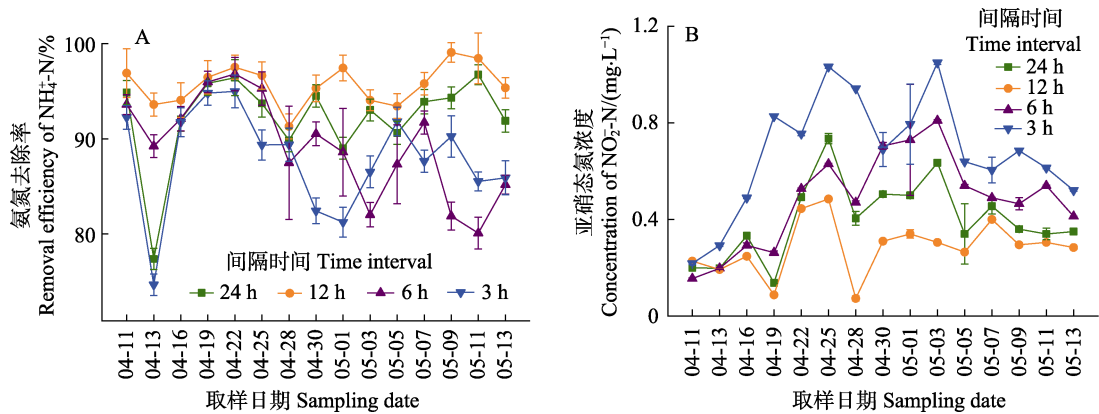


图3 不同间歇曝气时间条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度

Fig.3 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate and concentration of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ under different intermittent aeration time

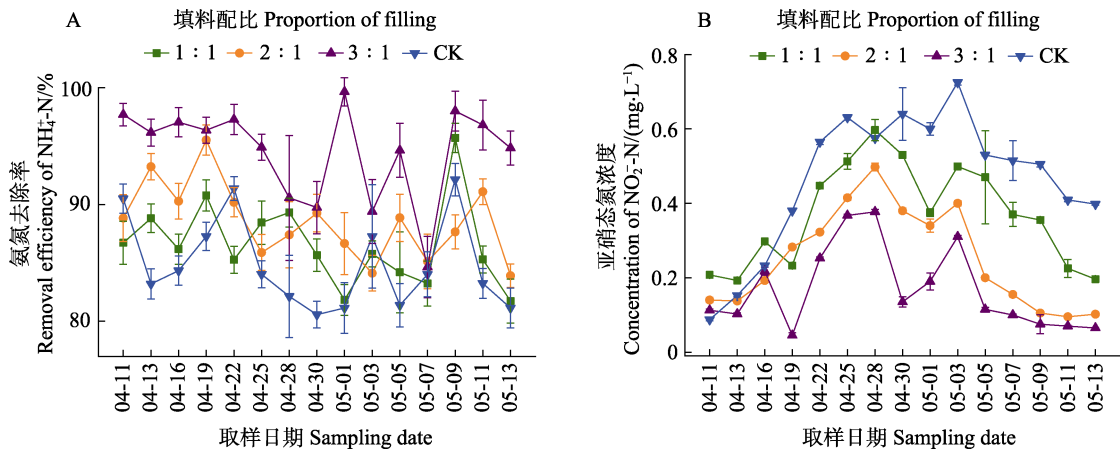


图4 不同填料比例条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度

Fig.4 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate and concentration of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ under different proportion of filling

的平均 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率最高, 达到了 94%, 填料配比 3 : 1 处理组对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的积累低于其他各处理组(图 4B)。

2.3 重要运行参数单因素实验

2.3.1 温度 从图 5A 可以看出, 20℃ 和 40℃ 处理组对 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率接近, 均低于 30℃ 处理组, 在 30℃ 条件下, 脱氮效果最好, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率最高可达 92%。30℃ 处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累水平最低, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的含量基本维持在 0.2 mg/L 以下, 其余 2 个组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 呈先升高后下降的趋势, 但总体水平较高, 最高值均接近 0.5 mg/L。研究表明, 30℃ 处理组的脱氮性能最优(图 5B)。

2.3.2 水力负荷率 系统运行期间, HLR 为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 处理组的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率整体高于其他各处理组(图 6A)。且 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累最低, 最低值为 0.1 mg/L (图 6B)。

2.3.3 进水氨氮负荷 从图 7A 可以看出, 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 1 mg/L 处理组的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率高于其

余 2 个处理组, 最高值为 97%, 且整体趋势较稳定。3 个处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 在前 3 d 有积累现象, 随后呈先降低再逐渐趋于稳定趋势。其中, 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 4 mg/L 处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度从 0.6 mg/L 降低到 0.4 mg/L; 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 2 mg/L 的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度处理组从 0.5 mg/L 降低到 0.4 mg/L; 进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 1 mg/L 处理组, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累较低, 稳定在 0.1 mg/L 左右(图 7B)。

3 讨论

3.1 复合填料配比及曝气运行方式

3.1.1 不同间歇运行方式对处理效果的影响 研究表明, 12 h 间歇曝气处理组的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率高于 24 h 连续曝气处理组, 蒋轶锋等(2009)研究发现, 间歇曝气硝化系统中氨氧化细菌(AOB)可以通过提高产率系数(Y_{AOB})增加生物量来提高氨氧化效率, 所以, 间歇曝气硝化系统在前期的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效率会接近

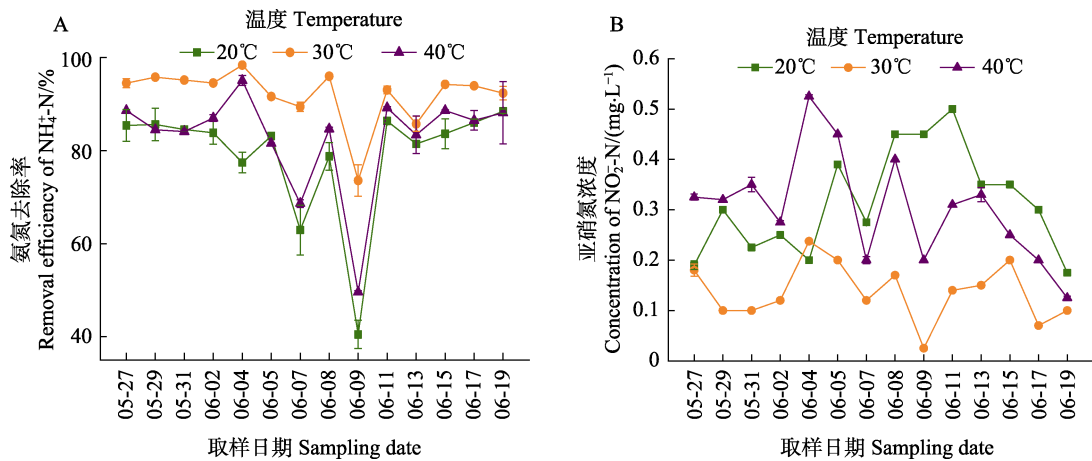


图 5 不同温度条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度
Fig.5 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate and concentration of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ at different temperature

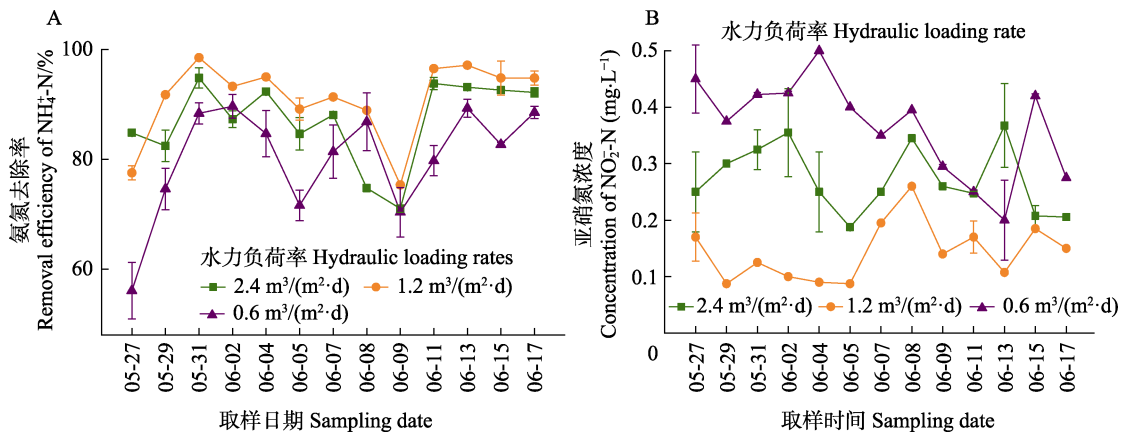
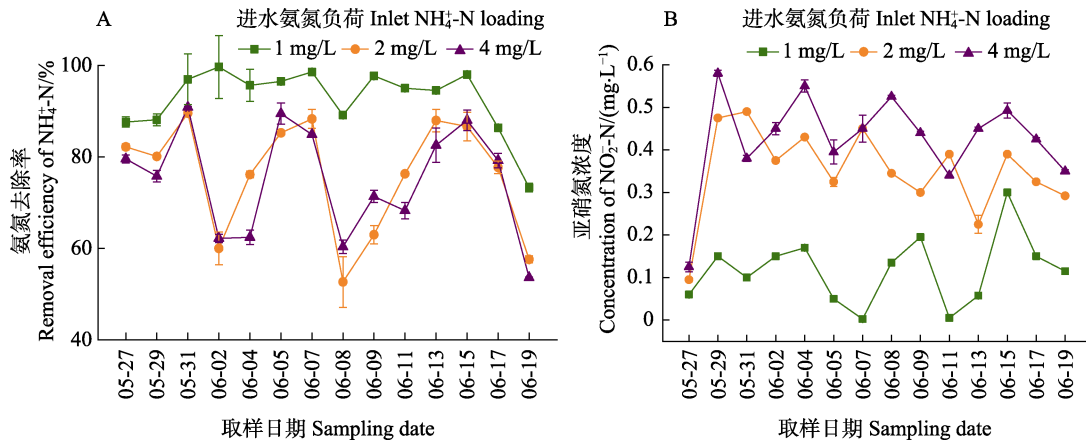


图 6 不同水力负荷率条件下 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率和 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 浓度
Fig.6 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ removal rate and concentration of $\text{NO}_2^-\text{-N}$ under different hydraulic loading rate

图7 不同进水氨氮负荷条件下 NH₄⁺-N 去除率和 NO₂⁻-N 浓度Fig.7 NH₄⁺-N removal rate and concentration of NO₂⁻-N under different inlet NH₄⁺-N loading

连续曝气系统,在后期通过生物量的优势,逐渐超过连续曝气系统,这与本研究结果相一致。但 24 h 连续曝气处理组对 NH₄⁺-N 的去除率却明显高于 6 h 和 3 h 间歇曝气处理组(图 3),出现这种情况的原因可能是由于间歇曝气的间隔过短,好氧环境和缺氧环境的交替比较频繁,硝化作用进行不完全,过于频繁的外界条件变化刺激对好氧和厌氧反硝化细菌的生长不利,且不利于铁氧化菌和 Fe 还原菌生长,不利于进行 Fe-N 耦合。故推测 12 h 间歇曝气处理组更有利于 NH₄⁺-N 去除和减少 NO₂⁻-N 积累。

3.1.2 不同填料配比对处理效果的影响 实验结果显示,PPC 填料比例越高, NH₄⁺-N 去除率越高,推测可能是由于相同重量下,PPC 填料能附着的微生物数量要高于海绵铁(图 2),填料配比 3 : 1 处理组微生物数量高于其他 2 个处理组,整体的 NH₄⁺-N 去除效果最好。PPC 凝胶亲水填料作为复合填料,具有很强的物理吸附作用,在增加生物膜数量的同时,能吸附海绵铁被腐蚀溶出的铁离子,有效防止溶出铁堵塞出水系统。对照组中,PPC 填料含量高于 3 个实验组,可供微生物富集的面积最大,但 NH₄⁺-N 的去除率最低,NO₂⁻-N 的积累量最高,分析其原因是对照组没有添加海绵铁填料,缺少铁还原菌和铁氧化菌的参与,难以形成 Fe-N 循环,表明 Fe 对 N 的转化存在明显的促进作用。在系统运行后期,4 个组 NH₄⁺-N 的去除率不稳定,在对照组中更为明显(图 4A),推测可能是由于反应器长时间持续运行,海绵铁表面容易出现钝化现象,即形成的铁氧化物覆盖在海绵铁表面形成钝化膜,使海绵铁与水体的实际接触面积变小,同时,也降低了微生物在海绵铁上的附着空间,影响了 NH₄⁺-N 的去除。

另外,在实际操作中,继续提高 PPC 填料和海绵

铁的配比值,如质量比为 4 : 1 时,海绵铁的重量比例太小,很难将 PPC 填料和海绵铁按比例混合均匀,继续提高其比例失去了其复合填料的意义。综上所述,PPC 填料与海绵铁质量比为 3 : 1 是更优的复合填料配比。

3.2 重要运行参数单因素实验

3.2.1 温度的影响 温度是影响系统生物膜微生物生长、代谢及生物酶活性的重要环境因素之一,温度过高或过低都会影响生物酶活性,进而影响硝化功能。在一定适宜温度范围内,随着温度升高,生物酶活性增加,硝化反应速率增强(徐建平,2018)。已有研究表明,在 10℃~25℃时,生物滤器对 NH₄⁺-N 的去除率随温度的上升而增大,25℃~30℃去除效率维持在峰值左右,在 30℃时,去除效率开始下降。在本研究中,30℃处理组的 NH₄⁺-N 去除效果要明显高于 20℃和 40℃处理组,也证明了这一结论(图 5A)。本研究表明,20℃处理组的 NO₂⁻-N 积累量与 40℃处理组接近,但均高于 30℃处理组(图 5B),当温度高于 30℃时,氨氧化细菌生长速率要高于 NO₂⁻-N 氧化菌(徐建平,2018),所以,40℃处理组内氨氧化细菌的生长速率要远高于 NO₂⁻-N 氧化菌,导致 40℃处理组中,氨氧化细菌的增长速度高于 NO₂⁻-N 氧化菌,更易出现 NO₂⁻-N 积累。20℃处理组的 NO₂⁻-N 积累量高于 30℃处理组的原因,可能是因为氨氧化细菌对低温的耐受范围要高于 NO₂⁻-N 氧化菌,在 20℃条件下,NO₂⁻-N 氧化菌受到低温的抑制影响较大,造成了 NO₂⁻-N 积累。从除氮综合能力来看,在 30℃条件下,反应器能表现出更好的性能。

3.2.2 水力负荷率(HLR)的影响 水力负荷率也是影响反应器脱氮性能的重要参数之一。水力负荷高、水流剪切力大等现象会直接改变生物膜微生态环

境和生物膜结构,甚至可以将硝化细菌冲出系统,在不曝气时段,水力负荷高,水体自身的 DO 会破坏厌氧或缺氧环境,降低反应器脱氮效率;水力负荷低会使传质效率降低导致系统中营养物质缺乏,微生物为了维持自身的基本生命活动会降低其活性,使生物膜微生物生长速度减慢,生物膜老化甚至脱落(张忠华等, 2012; 陆伟强等, 2018),所以,确定系统更优的水力负荷率在实际生产中意义重大。

系统运行初期, $2.4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 组的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除率高于 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 组(图 6),可能是由于反应器内部的碳源比较匮乏,这时的高水力负荷可以带来更丰富的碳源,刺激硝化细菌的生长。但随着每天配水的进行,每个组反应器内部的碳源都得到了补充,这种优势逐渐消除。当 HLR 减小时,微生物与底物接触时间增长,水力剪切力减小, $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率会逐步上升, 2.4 和 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 处理组的结果证明了这一结论。本研究中, $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 处理组 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 的去除率略低于其他处理组,推测是由于铁基填料的引入且采用了间歇曝气的运行方式,当水力负荷率为 $0.6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 时,反应器内部的“微环境”中,整个脱氮效果已经达到了“饱和”,降低了整个生物滤器的脱氮效果。综上所述, $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 为系统最佳运行条件。

3.2.3 进水氨氮负荷的影响 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 是硝化反应的底物,底物浓度是硝化反应的关键因素之一。当进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度过高会影响生物膜硝化细菌的生长和繁殖能力,以及代谢活性和生物滤器系统 Fe-N 耦合过程。徐建平(2018)研究表明,游离氨对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化菌和氨氧化细菌的抑制浓度分别为 $0.1\sim 10 \text{ mg/L}$ 和 $10\sim 100 \text{ mg/L}$ 。在本研究中,系统 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度对 3 组处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化菌都有一定的抑制作用,3 个处理组均出现不同程度的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 累积,且在一定范围内,随着进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷增加, $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 累积越多,但 2 和 4 mg/L 处理组无论是 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除能力还是 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 的累积水平都十分接近,可能是因为 2 和 4 mg/L 的进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度条件下,游离氨对 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 氧化菌的抑制作用无明显差距导致。综合 3 个处理组的 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 数据,只有 1 mg/L 处理组累积最低,并且可稳定在 0.1 mg/L 水平(图 7),进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 浓度为 1 mg/L 是更优运行条件。

4 结论

在生物滤器中引入铁基填料,利用铁-氮耦合机理,可以加强生物滤器在养殖废水中的 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 去除效果,降低 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 积累,并节约曝气时间,节省生

产成本。同时,对生物海绵铁间歇式海水曝气生物滤器的运行参数进行了优化,在间歇曝气时长为 12 h 时, PPC 凝胶亲水填料与海绵铁复合比例为 $3:1$ 、运行温度为 30°C 、水力负荷率为 $1.2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 、进水 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 负荷 1 mg/L 的条件下,生物海绵铁间歇式海水曝气生物滤器有更优的去除效果。研究表明,海绵铁与 PPC 凝胶亲水填料有潜力可应用于提高生物滤器脱氮性能和节省生产成本,本研究也为铁基填料在生产实践和工业化中的应用提供了理论依据和参考。

参 考 文 献

- Calone R, Pennisi G, Morgenstern R, *et al.* Improving water management in European catfish recirculating aquaculture systems through catfish-lettuce aquaponics. *Science of the Total Environment*, 2019, 687: 759–767
- Chen DD, Luo XB, Li FB. Effects of shuttles on extracellular electron transfer of microbial community. *Ecology and Environmental Sciences*, 2017, 26(8): 1419–1425 [陈丹丹, 罗小波, 李芳柏. 穿梭体影响微生物群落胞外电子传递过程的研究. *生态环境学报*, 2017, 26(8): 1419–1425]
- Du XN. Factors affecting nitrite accumulation and operation stability during biological denitrification. Master's Thesis of Tianjin University, 2016 [杜晓娜. 反硝化过程中亚硝酸盐积累影响因素与稳定运行. 天津大学硕士研究生学位论文, 2016]
- Duan JM, Jiang XL, Chen HJ, *et al.* Removal of ammonia nitrogen from mariculture wastewater by bioaugmented biofilter. *Environment Science and Technology*, 2019, 42(1): 37–42 [段金明, 江兴龙, 陈宏静, 等. 生物强化生物滤池去除海水养殖废水中氨氮. *环境科学与技术*, 2019, 42(1): 37–42]
- He TX, Li ZL, Sun Q, *et al.* Heterotrophic nitrification and aerobic denitrification by *Pseudomonas tolaasii* Y-11 without nitrite accumulation during nitrogen conversion. *Bioresource Technology*, 2016, 200: 493–499
- Hu ZF, Liu JY, Zheng WY, *et al.* Highly-efficient nitrogen removal from domestic wastewater based on enriched aerobic/anoxic biological filters and functional microbial community characteristics. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 238: 117867
- Jan K, Patrick DB, Willy V. Influence of denitrification on the corrosion of iron and stainless steel powder. *Environmental Science and Technology*, 2000, 34(4): 663–671
- Jiang YF, Chen J, Wang BZ, *et al.* Effect of intermittent aeration on growth kinetics of nitrifiers and mechanism for NO_2^- accumulation. *Environmental Science*, 2009, 30(1): 85–90 [蒋轶锋, 陈浚, 王宝贞, 等. 间歇曝气对硝化菌生长动力学影响及 NO_2^- 积累机制. *环境科学*, 2009, 30(1): 85–90]
- Lu WQ, Gao HN, Liu CS, *et al.* Treatment effect of ammonia nitrogen, COD and SS by a coral stone biological filter in

- the recirculating aquaculture systems under different concentrations of ammonia nitrogen and dissolved oxygen. *Progress in Fishery Sciences*, 2018, 39(3): 89–95 [陆伟强, 高桦楠, 刘春胜, 等. 不同氨氮和溶解氧条件下循环海水养殖系统生物滤池对氨氮、化学耗氧量及颗粒悬浮物的处理效果. *渔业科学进展*, 2018, 39(3): 89–95]
- Luo RQ, Hou SS, Shen JZ, *et al.* Model of regularity of ammonia transformation along marine biological aerated filter. *Environmental Science*, 2012, 33(9): 3189–3196 [罗荣强, 侯沙沙, 沈加正, 等. 海水生物滤器氨氮沿程转化规律模型. *环境科学*, 2012, 33(9): 3189–3196]
- Ma N, Wang YE, Li J, *et al.* Application of new water treatment material sponge iron in wastewater treatment. *Environmental Science and Management*, 2014, 39(8): 71–73 [马宁, 王亚娥, 李杰, 等. 新型水处理材料海绵铁在废水处理中的应用研究. *环境科学与管理*, 2014, 39(8): 71–73]
- Park H, Brotto AC, van Loosdrecht M, *et al.* Discovery and metagenomic analysis of an anammox bacterial enrichment related to candidatus “*Brocadia caroliniensis*” in a full-scale glycerol-fed nitrification-denitrification separate centrate treatment process. *Water Research*, 2017, 111: 265–273
- Pungrasmi W, Phinitthanaphak P, Powtongsook S. Nitrogen removal from a recirculating aquaculture system using a pumice bottom substrate nitrification-denitrification tank. *Ecological Engineering*, 2016, 95: 357–363
- Shi FY, Song BB, Fu SZ, *et al.* Pilot study on ammonium removal efficiency and nitrifying bacteria variety in marine biofilter charged with bamboo substrate. *Progress in Fishery Sciences*, 2009, 30(1): 92–96 [石芳永, 宋奔奔, 傅松哲, 等. 竹子填料海水曝气生物滤器除氮性能和硝化细菌群落变化研究. *渔业科学进展*, 2009, 30(1): 92–96]
- Tao WX. Effect of sponge iron on the coupling of anaerobic ammonia oxidation and denitrification. Master's Thesis of Northeast Electric Power University, 2018 [陶文鑫. 海绵铁对厌氧氨氧化与反硝化耦合的影响研究. 东北电力大学硕士研究生学位论文, 2018]
- Tian ZL, Wang XJ, Huang ZC. Nitrogen removal for waste incineration leachate by intermittent aerated biological filter. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(5): 1244–1248 [田兆龙, 汪晓军, 黄志聪. 间歇式曝气生物滤池对焚烧垃圾渗滤液深度脱氮的研究. *环境科学学报*, 2013, 33(5): 1244–1248]
- Wan Q, Wu Y, Wang X, *et al.* Experimental research of micro-polluted river water purification by sponge iron/ceramsite filler biofilm. *Technology of Water Treatment*, 2017, 43(11): 34–40 [万琼, 吴仪, 王信, 等. 海绵铁和陶粒填料生物膜净化微污染河水实验研究. *水处理技术*, 2017, 43(11): 34–40]
- Wan Q, Wu Y, Wang X, *et al.* Study on the characteristics of the micro-pollution river purified by the immobilized carrier filler sponge iron. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, 37(5): 1999–2009 [万琼, 吴仪, 王信, 等. 基于固定载体材料海绵铁净化微污染河水特性研究. *化工进展*, 2018, 37(5): 1999–2009]
- Wang ZL, Zhu JX, Qu KM, *et al.* The impact of hydraulic retention time on an anaerobic reactor's nitrogen removal effect. *Progress in Fishery Sciences*, 2019, 40(3): 42–49 [王震林, 朱建新, 曲克明, 等. 水力停留时间对厌氧反应器脱氮效果的影响. *渔业科学进展*, 2019, 40(3): 42–49]
- Xie LH. Study on characteristic of removal of nitrogen by coupling carbon release and biological oxidation of walnut shell based filler BAF. Master's Thesis of Shaanxi University of Science and Technology, 2018 [谢林花. 核桃壳基填料 BAF 释碳与生物氧化耦联脱氮特性研究. 陕西科技大学硕士研究生学位论文, 2018]
- Xu BY, Huang XH, Li WH. Iron-carbon internal electrolysis coupled with biological anaerobic denitrification promotes nitrogen removal under low C/N condition. *Technology of Water Treatment*, 2019, 45(8): 108–111 [徐炳阳, 黄显怀, 李卫华. 铁碳内电解耦合生物厌氧反硝化促进低 C/N 条件下脱氮. *水处理技术*, 2019, 45(8): 108–111]
- Xu JP. Effects of several environmental factors on nitrification and nitrite accumulation in seawater biofilter. Master's Thesis of Qingdao University of Technology, 2018 [徐建平. 几种环境因子对海水生物滤器硝化性能及亚硝酸盐积累的影响研究. 青岛理工大学硕士研究生学位论文, 2018]
- Xu Y, Gao XY, Zhang YQ, *et al.* Analysis of the performance characteristics and microbial community of bamboo ring-packed biofilters in two marine fish wastewater treatments. *Marine Sciences*, 2010, 34(3): 26–31 [徐洋, 高喜燕, 张延青, 等. 竹环填料生物滤器在两种海水鱼养殖废水处理中的运行效果及微生物群落分析. *海洋科学*, 2010, 34(3): 26–31]
- Yu RL, Nie XP, Wei TL, *et al.* Toxicity of molecular ammonia and nitrite to fishes and the control measures. *Journal of Fishery Science of China*, 1999, 6(3): 73–76 [余瑞兰, 聂湘平, 魏泰莉, 等. 分子氨和亚硝酸盐对鱼类的危害及其对策. *中国水产科学*, 1999, 6(3): 74–78]
- Yun L, Yu ZH, Li YY, *et al.* Ammonia nitrogen and nitrite removal by a heterotrophic *Sphingomonas* sp. strain LPN080 and its potential application in aquaculture. *Aquaculture*, 2019, 500: 477–484
- Zhang YQ, Liu Y, Shi FY, *et al.* Study on total ammonia nitrogen removal performance of marine biofilters and nitrification kinetics. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(8): 1697–1703 [张延青, 刘鹰, 石芳永, 等. 海水生物滤器除氮性能及硝化动力学研究. *环境工程学报*, 2010, 4(8): 1697–1703]
- Zhang ZH, Tang B, Zhao YN, *et al.* Start-up and its influence factors in moving bed biofilm reactor. *Technology of Water Treatment*, 2012, 38(11): 84–89 [张忠华, 汤兵, 赵一宁, 等. 移动床生物膜反应器的启动及影响因素的研究. *水处理技术*, 2012, 38(11): 84–89]

Condition Optimization of Aquaculture Seawater Treated by Biological Aerated Filter with Biological Sponge Iron Composite Filler

WEI Chenzheng^{1,2}, GAO Yifei^{1,2}, REN Jilong^{1,2}, MA Hongjing^{1,2},
WU Yinghai³, HAN Rui^{1,2①}, LIU Ying^{1,2}

(1. Key Laboratory of Environment Controlled Aquaculture (KLECA), Ministry of Education, Dalian 116023;

2. College of Marine Technology and Environment, Dalian Ocean University, Dalian 116023;

3. College of Marine and Civil Engineering, Dalian Ocean University, Dalian 116023)

Abstract To improve the removal efficiency of nitrogen pollutants by the biological aerated filter (BAF) system in a recirculating aquaculture system (RAS) and reduce the accumulation of nitrates and the amount of aeration, a type of iron-based composite biological filler was introduced into the BAF system. The environment of aerobic, anoxic, and anaerobic cycling, in turn, was built with intermittent aeration in this BAF system. The surface morphology characteristics of the fillers were investigated using a scanning electron microscope. The treatment performance of nitrogen pollutants under different proportions of the two substances in the composite filler and different aeration operation modes were investigated. Then, single-factor tests were used to optimize the important operating parameters (including temperature, hydraulic loading rate, and influent ammonia nitrogen load) of the BAF with the iron-based composite biological filler. The results showed that the denitrification efficiency improved by approximately 10%, the accumulation of nitrous nitrogen was reduced by 25%, and 50% of the amount of aeration was saved after adding iron-based packing in the BAF system. The BAF system with the iron-based composite biological filler exhibited the best removal performance under the following operating conditions: Intermittent aeration time of 12 h, composite proportion of the polypropylene carbonate gel hydrophilic filler and sponge iron in the composite filler of 3 : 1, the temperature of 30°C, hydraulic loading rate of 1.2 m³/(m²·d), and the influent ammonia nitrogen load of 1 mg/L. The introduction of the biological sponge iron composite filler and intermittent aeration could improve the removal efficiency of nitrogen pollutants in the BAF system. It significantly reduced the accumulation of nitrite nitrogen and reduced the power consumption of the operation. The results of this study will be useful in understanding how aerobic and anaerobic environments promote nitrogen transformation. This study also optimized the operating parameters for the actual application of the BAF system with the iron-based composite biological filler in RAS.

Key words Biological aerated filter; Aquaculture water treatment; Filler; Denitrification; Nitrogen accumulation

① Corresponding author: HAN Rui, E-mail: hanrui@dlou.edu.cn